

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-290667

(43)Date of publication of application : 14.10.2003

(51)Int.Cl. B01J 37/03  
B01J 23/42  
B01J 23/44

(21)Application number : 2002-100329

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

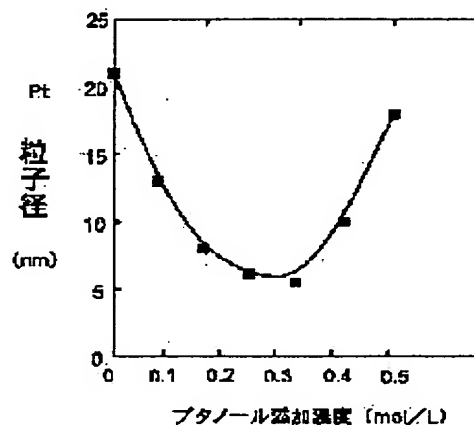
(22)Date of filing : 02.04.2002

(72)Inventor : TAKESHIMA SHINICHI

**(54) MANUFACTURING METHOD FOR CATALYST****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To stably control the particle size of a catalyst metal particle when a catalyst is manufactured by a microemulsion method.

**SOLUTION:** Catalytically active particles are generated or sedimented in a disperse phase forming a microemulsion and a carrier is precipitated on the catalytically active particles or on the periphery of the sediment thereof to manufacture the catalyst. The particle size of the catalytically active particles is controlled by adding a polar solvent to a dispersion medium to control the polarity of the disperse phase.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 15.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-290667

(P2003-290667A)

(43) 公開日 平成15年10月14日 (2003. 10. 14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード<sup>\*</sup>(参考)

B 0 1 J 37/03

B 0 1 J 37/03

A 4 G 0 6 9

23/42

23/42

A

23/44

23/44

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-100329(P2002-100329)

(22) 出願日 平成14年4月2日 (2002. 4. 2)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 竹島 伸一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100083998

弁理士 渡辺 丈夫

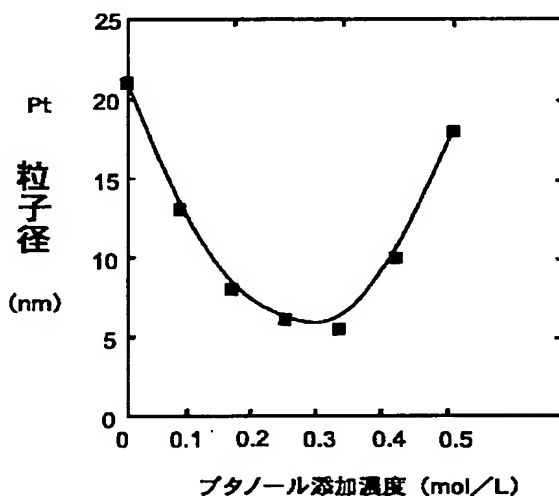
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マイクロエマルション法によって触媒を製造するにあたり、触媒金属粒子の粒子径を安定的に制御する。

【解決手段】 マイクロエマルションを形成している分散相の内部で触媒活性粒子を生じさせ、もしくは触媒活性粒子沈殿を生じさせ、その触媒活性粒子もしくはその沈殿の周囲で担体を析出させる触媒の製造方法であって、極性のある溶媒を分散媒に添加して前記分散相の極性を制御することにより前記触媒活性粒子の粒子径を制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マイクロエマルジョンを形成している分散相の内部で触媒活性粒子を生じさせ、もしくは触媒活性粒子沈殿を生じさせ、その触媒活性粒子もしくはその沈殿の周囲で担体を析出させる触媒の製造方法において、

極性のある溶媒を分散媒に添加して前記分散相の極性を制御することにより前記触媒活性粒子の粒子径を制御することを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項2】 前記マイクロエマルジョンがW/O型であり、前記極性を有する溶媒がアルコールであることを特徴とする請求項1に記載の触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、触媒活性粒子を担体に担持させた触媒の製造方法に関し、特にマイクロエマルジョンの状態で触媒活性粒子を生成し、また担体を生成するにあたって、触媒活性粒子の粒子径を制御する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 白金やロジウムなどの貴金属粒子をアルミナなどの担体に担持させた構成の触媒が、自動車の排ガス浄化用触媒として使用されていることは周知のとおりである。この種の触媒は、従来、例えば含浸法によって製造されていた。これは、触媒活性のある上記の金属粒子を含むスラリーをアルミナなどからなる多孔質体に塗布することにより、金属粒子をその多孔質体に付着させ、その後、これを焼成することにより、触媒とする方法である。

【0003】 このような従来の方法で作った触媒では、金属粒子が担体の表面に乗っている状態になるので、その金属粒子の移動が比較的容易である。そのために、内燃機関の排ガスの浄化などをおこなうべく高温雰囲気曝されると、触媒活性粒子同士の焼結が生じ、その触媒性能が低下する。

【0004】 マイクロエマルジョン法は、このような不都合を解消できる触媒の製造方法であって、その一例が特開平10-216517号公報に記載されている。この方法を簡単に説明すると、触媒活性を有する金属を、マイクロエマルジョンを形成している分散相（一例として水相）内で粒子化し、もしくはその金属化合物の沈殿を生じさせ、その後、金属粒子もしくは金属化合物の沈殿の周囲で担体を生成させ、さらに分離、洗浄、乾燥、焼成することにより酸化物として触媒とする方法である。

【0005】 このマイクロエマルジョン法によれば、金属粒子もしくは金属化合物の沈殿の周囲で担体を析出させることにより、触媒活性粒子である金属粒子が、担体に一部を埋め込んだ状態で担持される。その結果、その金属粒子に対する担体による立体障害が強く作用し、そ

の移動が阻止されるので、内燃機関の排ガス浄化などのために高温雰囲気で使用されても、金属粒子同士のシンタリングなどの熱劣化が生じにくい。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記のマイクロエマルジョン法で触媒を作る場合、触媒活性粒子の粒子径が小さい場合には、担体に埋没してしまい、その触媒活性粒子が触媒として機能しなくなり、その結果、全体としての性能が低下することがある。また、反対に粒子径が大きい場合には、比表面積が相対的に小さくなるから、触媒全体としては、性能が低下する。したがって粒子径を最適範囲に調整する必要があるが、従来では、界面活性剤の種類やその濃度などの条件を変えることにより、粒子径を制御していた。しかしながら、従来では、粒子径のバラツキが大きく、安定的に粒子径を制御できないのが実情である。

【0007】 この発明は上記の技術的課題に着目してなされたものであり、触媒活性粒子の粒子径を容易に制御することのできる触媒の製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段およびその作用】 この発明は、上記の目的を達成するために、いわゆるマイクロエマルジョン法において、触媒活性のある成分を含む分散相の極性を制御することにより、その凝集の度合いを変えて、触媒活性粒子の粒子径を制御するように構成したことを特徴とする方法である。より具体的には、請求項1の発明は、マイクロエマルジョンを形成している分散相の内部で触媒活性粒子を生じさせ、もしくは触媒活性粒子沈殿を生じさせ、その触媒活性粒子もしくはその沈殿の周囲で担体を析出させる触媒の製造方法において、極性のある溶媒を分散媒に添加して前記分散相の極性を制御することにより前記触媒活性粒子の粒子径を制御することを特徴とする方法である。

【0009】 また、請求項2の発明は、請求項1の発明において、前記マイクロエマルジョンがW/O型であり、前記極性を有する溶媒がアルコールであることを特徴とする方法である。

【0010】 したがって、請求項1の発明あるいは請求項2の発明では、分散媒中の分散相が触媒活性のある成分を含み、その分散相の内部でその成分が粒子として生じ、あるいはその粒子を含む沈殿が生じる。その場合、分散媒中に添加された前記極性のある溶液によって分散相の極性が制御される。その結果、触媒活性粒子もしくはその沈殿を含む分散相の凝集の度合いがその極性に応じたものとなり、触媒活性粒子の粒子径が制御される。このようにして適宜に凝集した触媒活性粒子もしくはその沈殿の周囲で担体が析出させられ、担体が触媒活性粒子を取り囲んだ状態となる。これに分離、洗浄、乾燥、焼成などの適宜の処理を施して、触媒とされる。

## 【0011】

【発明の実施の形態】つぎにこの発明を更に具体的に説明する。この発明の方法は、触媒活性粒子を担体に担持させた触媒をマイクロエマルジョン法で製造する方法である。その触媒活性粒子は、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)、金(Au)、銀(Ag)などを一種以上含有する金属あるいは金属酸化物粒子を採用することができる。また、これらの金属酸化物粒子に加えて、酸素吸蔵能を有する粒子を担体上に担持させることができる。その酸素吸蔵能を有する粒子として、セリアや酸化ニッケル、セリアジルコニア固溶体(CZS)などを採用することができる。

【0012】また、担体としては、各種のアルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア、セリア、マグネシア、酸化錫、酸化アンチモンなどを一種以上含有する金属酸化物などを採用することができる。すなわち耐熱性のある多孔質体である。

【0013】この発明の方法は、基本的には、マイクロエマルジョン法であり、前掲の特開平10-216517号公報に記載されている方法を利用することができる。すなわち、触媒金属あるいはその化合物の沈殿を含有するマイクロエマルジョンを、担体成分を含有している溶液に攪拌・混合し、その触媒金属を含んでいるミセルの界面で担体成分の化合物の加水分解を生じさせる。すなわち担体成分あるいはその化合物が、相対的に多量に存在している環境あるいはその濃度の高い環境の中に、上記のマイクロエマルジョンを混合し、触媒金属あるいはその化合物の沈殿の回りで担体を生成させる方法である。したがって触媒金属の粒子の一部を、担体を取り囲み、その結果、触媒金属粒子が担体に埋め込まれた状態で担持される。

【0014】この発明の方法では、触媒金属の水溶性金属化合物を含む水溶液が超微粒子状の液滴として存在するW/O型のマイクロエマルジョンを使用し、その金属化合物を沈殿もしくは還元して不溶化し、その不溶化した触媒元素を含有する溶液を超微粒子状の液滴(マイクロエマルジョン)として分散させた分散液を使用する。その触媒金属源となる金属塩は、例えば特開平7-246343号公報に例示されているものを使用することができ、塩化Pt酸溶液、塩化Rh酸溶液、ジニトロアンミンPt溶液、硝酸Rh溶液、硝酸Pd溶液、塩化Pd溶液、テトラアンミンPt溶液などを使用することができる。

【0015】また、上記の超微粒子状の液滴の中で触媒金属を含む沈殿を生じさせる場合には、塩化アンモニウムのマイクロエマルジョンを使用し、Pt塩化アンモニウムやRh塩化アンモニウムの沈殿を生じさせることができる。また還元処理して触媒金属の粒子を生成させる場合には、ヒドラジン・1水和物によってジニトロアン

ミンPtや硝酸Pt、硝酸Rh、硝酸Pdなどを還元してそれらの粒子を生成させることができる。その場合、ヒドラジン・1水和物はマイクロエマルジョンとして使用する。これ以外の還元処理のための方法としては、水素化ホウ素ナトリウムによって還元する方法、H<sub>2</sub>ガスのバブリングによって還元する方法などを挙げることができる。

【0016】上述の溶液を使用して沈殿を生じさせる場合、その沈殿を含む分散相(ミセル)の凝集を制御して最終的な触媒活性粒子の粒子径を制御するために、その分散相の極性を適宜に設定する。これは、具体的には、極性のある溶媒を分散媒に添加することによりおこなうことができる。その極性のある溶媒は、具体的には、アルコールであり、ブタノールなどの弱極性溶媒を好適に使用することができる。

【0017】ここで、極性のある溶媒による粒子径の制御の機能を、推測を交えて説明すると以下のとおりである。まず、触媒金属の粒子化あるいは触媒金属化合物の沈殿の生成について説明すると、図1に模式的に示すように、金属水酸化物の水溶液1が、界面活性剤2によって分散媒3中で微粒子化されて分散させられており、これに例えば前述した塩化アンモニウムのエマルジョンを加えて、触媒金属化合物の沈殿4を生じさせる。その沈殿4が時間の経過と共に大きくなるが、その沈殿を含むミセル5は、界面活性剤2によって分散状態に維持される。

【0018】その分散媒(油相)は、シクロヘキサンやイソオクタンなどの無極性溶媒であり、これにブタノールなどの弱極性溶媒を適量添加すると、図2に示すように、界面活性剤2の間にブタノール6が入り込む。ブタノール6は、OH基とCの直鎖を備えているので、図3に示すように、マイクロエマルジョンの電気二重層が強くなる。その電気二重層の強さは、ブタノール6の濃度に関係する。したがってブタノール6の添加量を増加すると、金属粒子もしくはその沈殿の凝集が阻害され、粒子径が小さくなる。

【0019】これを、粒子間相互作用ポテンシャルで説明すると、図4にA線で示す例は、ブタノールなどの極性のある溶媒を添加していない例であり、粒子間距離が小さくなるに従って安定化し、そのため時間の経過と共に凝集し、また再分散しないために粒子径が粗大化する。これに対して極性のある溶媒を添加し、その量がある程度の範囲で増加すると、図4にB線やC線で示すように、粒子間距離がある程度小さくなると、不安定化し、凝集が阻害されて分散状態が維持される。すなわちいわゆるバリアが存在し、何らかの外的要因が作用しない限り、そのバリアを超えられないために、凝集が進行しない。その結果、極性のある溶媒の濃度に応じた中間的な粒子径となる。

【0020】得られた粒子径を具体的に示すと、図5

10

20

30

40

50

は、分散媒として、シクロヘキサンにNP-5界面活性剤を0.5モル/L加えたものを用意し、これにPt塩化アンモニウムを沈殿を含むミセルを分散させ、その油相にブタノールを添加し、その濃度(モル/L)を変化させ、かつそれぞれ触媒として調整した後のPt粒子径を測定した結果を示している。また、図6は、有機溶媒としてイソオクタンを使用し、これにポリエトキシデシルアルコール界面活性剤を0.5モル/L加え、これにPd粒子を含むマイクロエマルジョンを添加してPd粒子を分散させ、その油相にブタノールを添加し、その濃度(モル/L)を変化させ、かつそれぞれ触媒として調整した後のPd粒子径を測定した結果を示している。

【0021】これら図5および図6に示す測定結果から明らかなように、ブタノールを油相に添加することにより、触媒活性粒子の粒子径が小さくなり、その濃度の増大に伴って粒子径が減少した。なお、ブタノールの添加量がある程度の濃度(図5および図6に示す例では、0.35モル/L程度)を超えると触媒活性粒子の粒子径が増大した。これは、水相を取り囲む界面活性剤に加えて極性のある溶媒の量が過剰になって不安定になり、その結果、ミセルが破損して触媒金属を含む沈殿同士が凝集することが原因と考えられる。したがってこのような挙動と相まって、ブタノールの添加効果は、いわゆる共存界面活性剤効果とは異なるものである。

【0022】上記のマイクロエマルジョンの分散媒となる有機溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素、ヘキサノールなどの直鎖アルコール、アセトンなどのケトン類の一種を単独で、あるいは複数種類を適宜混合して使用することができる。また界面活性剤についても上記の特開平7-246343号公報に記載されたものを使用することができ、リエチレングリコール-p-ノニルフェニルエーテル(NP-5)、ペンタエチレングリコールデシルエーテル、ジ-2-エチレンヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(重合度n=10)やポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(重合度n=5)などのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系界面活性剤、ポリオキシエチレンセチルエーテル(重合度n=6)などのポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤などを単独で、あるいは混合して使用することができる。

【0023】ブタノールなどの極性のある溶媒の添加量は、界面活性剤の種類によって異なり、上記のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系などのいわゆるかさばりの大きい界面活性剤を使用した場合に比較して、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系などのいわゆるストレートな界面活性剤を使用した場合には、極性のある溶媒の添加量を相対的に多くすることにより、マイクロエマルジョンが安定しやすい。

【0024】以上のようにして得られた触媒金属の沈殿もしくは粒子を含有するマイクロエマルジョンを、金属アルコキッド分散液に対して徐々に攪拌混合する。これは、マイクロエマルジョンの分散液に対して、金属アルコキッド分散液を徐々に攪拌混合するのとは反対の操作であり、金属アルコキッドの濃厚な環境に、触媒活性粒子を含有するマイクロエマルジョンを混合することになる。

【0025】このようにすることによって触媒金属化合物(あるいは錯体)の沈殿もしくは触媒活性粒子のあるミセルの界面で、金属アルコキッドを加水分解して担体を生成させる。この発明で使用される金属アルコキッドを例示すれば、アルミニウムイソプロポキッド、チタニウムイソプロポキッド、ジルコニウムt-ブトキッド、テトラエトキシシランなどである。

【0026】金属アルコキッドの加水分解によって、ミセル中の触媒金属の沈殿あるいは粒子を取り囲むように担体が生成し、その後、遠心分離および洗浄、乾燥、ならびに焼成の各工程を経て、触媒金属が担体に埋没した形態の触媒とする。

【0027】なお、上記のマイクロエマルジョン中の触媒金属元素は一種に限定されないものであって、複数種類の触媒金属元素もしくはその化合物を沈殿もしくは粒子として存在させておいてもよい。これは、例えば複数種類の水溶性金属溶液を超微粒子状に分散液中に分散させておき、これを沈殿させ、もしくは還元して粒子として析出させればよい。

【0028】また、上述した具体的な説明では、極性のある溶媒としてブタノールを使用し、また触媒金属としてPtおよびPdを使用した例を示したが、この発明では、ブタノール以外のアルコールなどの溶媒を使用することができ、また触媒金属は、PtやPd以外に、上記の説明中で例示したものを使用することができる。その場合、安定的に制御できる粒子径は、PtやPdとは異なる場合があり、これは、実験的に求めればよい。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の方法によれば、いわゆるマイクロエマルジョン法で触媒を製造するにあたり、触媒金属などの触媒活性成分を含む分散相の極性を制御してその分散相の凝集を制御するので、触媒活性粒子の粒子径を過大および過小とならないように好適に調整することができ、ひいては性能のよい触媒を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 触媒金属を含むミセルの凝集の様子を模式的に示す図である。

【図2】 ブタノールがミセルを取り囲む状況を模式的に示す図である。

【図3】 ブタノールによる電気二重層によりミセルの凝集が抑制される機構を模式的に示す図である。

【図4】 触媒活性粒子を含むミセルの粒子間相互作用ポテンシャルが極性のある溶媒の添加によって変化する状況を説明する線図である。

【図5】 ブタノールの添加濃度とPt粒子の粒子径との関係を示す線図である。

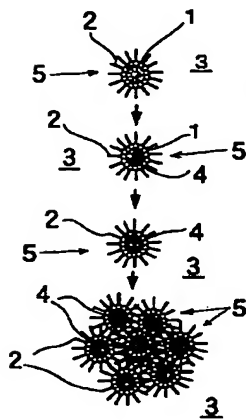
\* 【図6】 ブタノールの添加濃度とPd粒子の粒子径との関係を示す線図である。

【符号の説明】

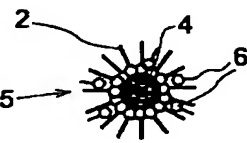
1…金属水酸化物水溶液、 2…界面活性剤、 3…分散媒、 4…沈殿、 5…ミセル、 6…ブタノール。

\*

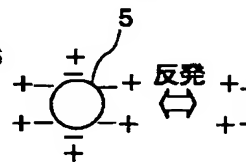
【図1】



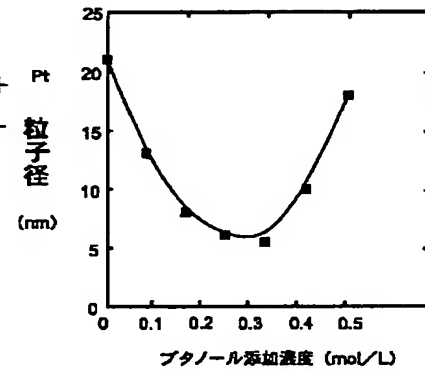
【図2】



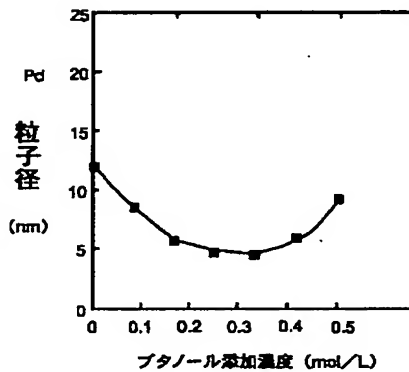
【図3】



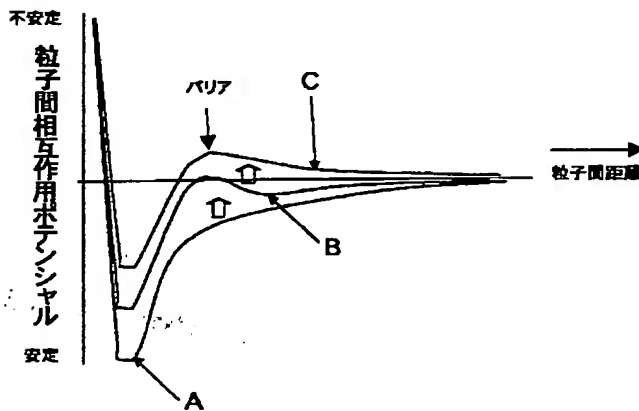
【図5】



【図6】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01A BA02A  
 BA04A BA05A BA06A BB02A  
 BB02B BB04A BC22A BC26A  
 BC32A BC33A BC43A BC70A  
 BC71A BC72A BC72B BC73A  
 BC74A BC75A BC75B FA02  
 FB06 FB08 FC10

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**